

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta strojní
Katedra mechanické technologie

Studium ochranných povlaků na bázi nanočástic
Study of the Protective Coatings on Nanoparticle Base

Student :
Vedoucí diplomové práce :

Bc. Ondřej Chalupa
Doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Ostrava 2009

Prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci, včetně příloh, vypracoval samostatně pod vedením vedoucího ročníkové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě 22.5.2009

.....
podpis studenta

Prohlašuji, že

- Byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z jiné strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4. autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- Beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě 22.5.2009

.....
podpis studenta

ANOTACE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Chalupa O. Studium ochranných povlaků na bázi nanočástic.

Ostrava: Katedra mechanické technologie, Fakulta strojní VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2009, 42 s.

Diplomová práce, vedoucí : Podjuklová J.

Diplomová práce se zabývá studiem ochranných povlaků na bázi nanočástic. V úvodu jsou popsány jaké vlivy mohou mít povrchové úpravy na povlaky a také jaké povlaky a nátěry se používají, jejich složení a význam. Pro experimentální měření bylo vytvořeno 6 druhů nátěrů, které se lišily složením a přidaným pigmentem. Ve dvou případech byl použit jako pigment zinek s velikostí částic cca 3 - 5 μm a v dalších dvou byl použit zinek o velikosti částic cca 1,2 μm , kdy v jednom průměru částice dosahovala velikosti jen 400 nm. Na nátěrech se provádělo měření suché vrstvy a poté provedla zkouška přilnavosti mřížkovou metodou. Tyto výsledky byly zaznamenány a vyhodnoceny.

ANOTATION

Chalupa O. Study of Protective Coatings on Nanoparticle Base

Ostrava: Department of Mechanical Technology, Faculty of Engineering VŠB – Technical University Ostrava, 2009, 42 s.

Thesis, head: Podjuklová J.

Thesis deals with the study of protective coatings based on nanoparticles. In the introduction describes what effects they have on the coating surface treatment and coatings and the coatings are used, their composition and importance. For the experimental measurements has been creation of 6 types of coatings, which varied composition and added pigments. In two cases, was used as a zinc pigment having a particle size of about 3 - 5 μm , and the other two zinc was used with a particle size of about 1,2 μm , the diameter of one particle size was only 400 nm. The coatings have been measuring the dry film and then carry out a test method of adherence grid. These results were recorded and evaluated.

Obsah :

Seznam symbolů a značek	1
1. Úvod	2
2. Rozdělení povrchových úprav	3
2.1. Organické povlaky	5
2.2. Anorganické povlaky	7
3. Nanotechnologie ve vytváření povlaků.....	8
Nanokompozitní povlaky	9
Povlaky na bázi nanočástic	10
4. Vliv technologie v tvorbě povlaků na jejich vlastnosti	13
5. Předběžné povrchové úpravy	15
Mechanické úpravy povrchu	15
5.1.1. Otryskání	15
5.1.2. Kartáčování	17
5.1.3. Omílání.....	17
5.1.4. Broušení	17
Chemické úpravy povrchu	18
5.2.1. Odmaštění	18
5.2.2. Moření	19
6. Návrh metodiky experimentálního měření	20
7. Experimentální měření	21
Čistota povrchu dle ISO 8501 a zaprášenost povrchu dle ISO 8502-3	22
Měření drsnosti povrchu vzorků	24
Odmašťování povrchu	26
Aplikace nátěrů	26
Vytvrzování nátěrů	27
Měření přilnavosti nátěrů	30
Korozní zkouška nátěrů dle ISO 9227:2006	32
8. Vyhodnocení experimentálního měření	35
8.1. Hodnocení povrchu základního materiálu	35
8.2. Hodnocení nátěrů	36
9. Závěr	38
10. Použitá literatura	40
11. Seznam příloh	42

Seznam symbolů a značek

Znak	Veličina	Jednotka
ČSN	Česká státní norma	-
EN	Evropská norma	-
ISO	Mezinárodní norma	-
PVD	Physical Vapour Deposition	-
CVD	Chemical Vapour Deposition	-
Ra	Střední aritmetická odchylka profilu	[μm]
ZnO	Oxid zinečnatý	-
Sa	Normalizovaný stupeň přípravy povrchu - tryskáním	-
λ_c	Filtr profilu	[mm]

1. Úvod

V dnešním tržním světě jsou kladeny čím dál větší nároky na hospodárnost, kvalitu, časové dodržení a produktivitu výroby. Tím pádem jsou kladeny i větší nároky na materiály, stroje a nástroje, které pro výrobu potřebujeme. Ovšem každý používaný materiál jako jsou ocel, plast, keramika, dřevo a jiné, mají svou mez použitelnosti. Tuto mez, do jisté míry, dokázalo posunout vyvinutí ochranných povlaků a nátěrů, které vlastnosti materiálů prodlouží, ne-li zlepší. Mezi vlastnosti řadíme např. přilnavost k základnímu materiálu, ořezuvzdornost, tvrdost, elasticnost, odolnost proti korozi a další. Hlavní požadavky na povlaky a nátěry kladené je jejich snadná aplikace, ekologická nezávadnost a funkčnost.

Povlaky a nátěry pronikly snad do všech odvětví, jako je stavebnictví (nátěry na konstrukce, fasády, atd.), strojírenský průmysl (povlakování nástrojů, nátěry na stroje a příslušenství, atd.), zdravotnictví, chemický průmysl, letecký průmysl a asi ze všeho nejvíce automobilový průmysl. Zde dávají nátěry karoseriím barvu, odolnost proti venkovním vlivům, ochranu proti korozi, a jiné. Stále vyvíjející technologie a materiály, dávají i nové možnosti využití těchto materiálů. Proto stále vznikají nové nátěry a povlaky, které mají lepší vlastnosti než ty předchozí.

Nové směry, krom vyvíjení nových materiálů, se daly cestou zmenšování, kdy si můžeme všimnout, že právě elektronika je v tomto směru nejdál. I nátěry a povlaky se začaly vydávat tímto směrem, kdy inspiraci našel v přírodě a to v lotosovém listu. Zjistili, že tento list má na povrchu velmi malé částice (dosahující velikosti několika nanometrů), které jsou hustě vedle sebe uspořádány a přitahovány. Tím pádem prach a špína nemají možnost se zakotvit na povrchu listu a příslušný déšť jej smyje. Velmi tenké nátěry a povlaky obsahující nanočástice dosahují výborných vlastností, kdy mají vysokou tvrdost, ořezuvzdornost, odolnost proti poškrábání a samočisticí účinky. Nanotechnologie v nátěrech a povlacích je velmi složitá, protože se velmi obtížně vyvíjí technologie, kterými by vznikly. Přestože částice o velikosti nanometrů mají v daných nátěrech zlepšující účinky, přináší i nevýhody, jako je stálost, aby se částice nezačaly shlukovat a nátěr měl pořád požadované vlastnosti. Jelikož není tento „nanosvět“ ještě zcela prozkoumán, ubírají se vývoje a výzkumy tímto směrem.

2. Rozdělení povrchových úprav

V současné době jsou známy stovky technologických postupů pro vytváření povrchových úprav, které umožňují ve větší či menší míře řešit problémy nízké životnosti a spolehlivosti strojních součástí nástrojů a materiálů. Povrchové úpravy lze rozdělit na 3 základní skupiny:

- Povrchové vrstvy
- Povlaky
- Duplexní povlaky

Povrchové vrstvy

Při vytváření povrchových vrstev se modifikuje chemické složení, struktura nebo substruktura na povrchu a v podpovrchových vrstvách základního materiálu. Od povrchu od jádra materiálu se vytváří gradient fyzikálně-mechanických i chemických vlastností bez jejich náhlé změny. Proto zpravidla nevzniká výrazné rozhraní mezi povrchovou vrstvou a jádrem, které může být slabým místem při provozním zatěžování součásti či nástroje. Mezi povrchové vrstvy, které získáváme pomocí technologických postupů, řadíme kalení, cementaci, nitridaci, bórování, vanadování, a jiné.

Povlaky

Povlaky se nanášejí na původní povrch materiálu a obvykle mají odlišné chemické složení i strukturu než základní materiál. Přitom vzniká rozhraní s výraznou změnou fyzikálně-mechanických i chemických vlastností, což může vytvářet problémy jak při vytváření povlaků, tak při jejich aplikaci. Dochází k superpozici pole napětí vyvolaného zatěžováním součásti nebo nástroje při provozu a zbytkových pnutí v oblasti rozhraní povlaku a podkladu.

Existuje mnoho druhů povlaků, které rozdělujeme podle:

Charakteru vytvořeného povlaku:

- organické (nátěrové, plastové, atd.)
- anorganické (keramické, sklovité, kovové, atd.)

Způsobu vytvoření povlaku:

- chemickými reakcemi
- galvanickými procesy
- pomocí difúze
- ve vakuu (PVD, CVD)

Duplexní povlaky

Tyto povlaky stavíme na špičce výrobního cyklu ve výrobě povlaků, protože duplexní povlaky kombinují modifikaci povrchových vrstev s nanesením povlaku. Zabrání se tím náhlé změně fyzikálně-mechanických i chemických vlastností směrem od povrchu do jádra a zároveň se docílí požadované vlastnosti povrchu. Duplexní procesy vyžadují kombinaci dvou i více technologických postupů, což komplikuje a zdržuje výrobu.

Tabulka č.2 Základní parametry technologií pro vytváření povrchových vrstev

Technologie přípravy povrchové vrstvy	Teplota procesu (°C)	Tloušťka povrchové vrstvy (μm)	Základní materiál	Tvrdost (HV)
Iontová implantace	do 150	150-300	Kovové materiály	
Povrchové kalení Plamenem indukci	$> A_{c3}$	do 2500	Uhlíkové oceli s 0.4-0.5%C Nízkolegované oceli	650
Povrchové kalení laserem	$> A_{c3}$	do 1500	Oceli, litiny, kalitelné slitiny Al, Ti, Ni	
Cementace	850-950 zásyp. 850-950 plyn	do 2000(i více)	Oceli s max.0.3%C	800-900
Nitridace	500-560 sůl 480-550 plyn 450-550 plazma	100 250-650 250-650	Oceli legované Cr, Mo, Al, V	500-700 resp.900 u n.o 1150
Karbonitridace	540-560 sůl 570-620 plyn	20-50 do 50	Nízkolegované oceli s 0.4%C	1000
Nitrocementace	800-850 sůl 820-860 plyn	400-800	Oceli legované Cr, Mo, V	800

2.1. Organické povlaky

Ať už jsou povlaky vytvořené jakýmkoliv způsobem, skládají se z částic, molekul a atomů. Všechny tyto prvky mají za úkol, aby pak dané povlaky splňovaly požadavky ve výrobním procesu - trvanlivost, otěruvzdornost, tepelnou vodivost a korozivzdornost.

Organické povlaky se řadí mezi nejběžněji používané pro jejich jednoduchou aplikovatelnost a ekonomicky nenáročnost. Jsou tvořeny z organických látek, které po nanesení na povrch materiálu vytvoří požadované vlastnosti. Tyto povlaky - nátěry, chrání základní materiál před škodlivým prostředím svými pigmenty, které zamezují, nebo zpomalují znehodnocování povlaku.

Nanášení nátěrových hmot:

- štětcem
- stříkáním
- máčením, poléváním

Rozdělení nátěrových hmot:

- transparentní (průhledný nátěrový film - lak)
- pigmentové (neprůhledný film - email, barva)

Složení nátěrových hmot:

- Filmotvorné složky (pojiva) jsou v zásadě nejdůležitější složkou nátěrové hmoty. Mají schopnost vytvořit po vyschnutí tenkou souvislou vrstvu a vázat dispergované částice pigmentu a plniv v zaschnutém filmu. Pojiva se mohou lišit chemickým složením či fyzikálními vlastnostmi. Do filmotvorných látek řadíme vysychavé oleje, přírodní živice, asfalty.
- Těkavé složky (rozpouštědla) Hlavním úkolem rozpouštědel je převést pojiva do roztoku, který se většinou skládá ze dvou nebo více částí. Rozpouštědlo je látka, která má schopnost rozpouštět jinou látku. Do rozpouštědel patří benziny, benzeny, alkoholy. Může se jednat o vodu, ale většina filmotvorných látek používaných v nátěrech, není ve vodě rozpustná a proto se používají rozpouštědla organická. Rozpouštědla dělíme podle charakteru jak na filmotvorné látky působí:

- pravá (aktivní) rozpouštědla - přímo rozpouštějí filmotvornou složku.
- nepravá (latentní) rozpouštědla - nerozpouštějí samy filmotvorné složky, ale za působení směsi s rozpouštědlem pravým.
- ředidla - slouží k ředění nátěrové hmoty před aplikací.

Do rozpouštědel řadíme benziny, benzeny, alkoholy, ketony, estery kyseliny octové a glykolétery.

- Pigmenty jsou buď organické nebo anorganické částice (obvykle o velikosti od 0,2 do 10 μm), které jsou rozptýleny v pojivě. Dávají nátěrům barevné odstíny, krycí schopnosti, tvrdost, snižují stárnutí nátěrů a zvyšují tepelnou odolnost. Pigmenty dále rozdělujeme na:
 - neutrální pigmenty
 - titanová běloba - používá se u nátěrů, plastů, smaltů a je nenahraditelná v chemicky odolných nátěrech.
 - zinková běloba - její použití je do venkovních nátěrů, kdy je na světle stálejší. Tyto pigmenty absorbují UV záření a mají barvu čistě bílou.
 - inhibitorové pigmenty
 - chromová žluť - ze zdravotních důvodů je omezována, ale i přesto je často používána v automobilovém průmyslu a plastech. Na světle pomalu tmavne a reaguje s kyselinami i zásadami.
 - červené okry - jde o stálé pigmenty s velkou kryvostí, reagují pouze s koncentrovanými kyselinami a jsou netoxické.
 - stimulující pigmenty
 - grafit - jeho pigmenty jsou v nátěrech omezovány z důvodů snadného otěru a měkkostí.
 - saze - jedná se o přírodní modifikaci uhlíku s velkou kryvostí z důvodů malé velikosti částic. Je odolný vůči kyselinám i zásadám a oproti grafitu jeho výroba je levnější. Jeho uplatnění najdeme převážně v gumárenství a plastech.
- Plnidla jedná se o práškovité minerální látky (mstek, křída, vápenec, kaolín) nerozpustné v pojivech, které vhodně upravují technologické vlastnosti nátěrového povlaku, např. zabraňují smršťování filmu po uschnutí.

- Aditiva (sušidla, emulgátory, stabilizátory, zvláčňovadla) jsou přísady do nátěrových hmot obsahujících vysychavé oleje. Používají se při výrobě fermeží olejových a glyptalových nátěrových hmot [1]. Základní účinnou složkou jsou kovová mýdla (naftenáty, rezináty) nebo jejich roztoky v organických rozpouštědlech.

2.2. Anorganické povlaky

Mezi anorganické povlaky můžeme zařadit smalty, galvanické povlaky a povlaky vytvářené metodou PVD, CVD. Posledně zmíněné povlaky jsou jedny z nejrozšířenější ve strojním průmyslu a slouží k ochraně kovových součástí za účelem zvýšení životnosti a zlepšení užitných vlastností. V dnešní době se čím dál větší vahou zaměřujeme na vytváření povlaků ekologickou cestou. Mezi ekologické povlaky proto řadíme povlaky vytvořené ve vakuu - PVD, CVD.

Jejich podstatou je vznik vrstvy kondenzací zvolené plynné látky na povrchu povlakovaného předmětu. Využití je velmi rozmanité: v mikroelektronice (čipy), elektrotechnice a počítačové technice (záznamová média, displeje), v optických zařízeních (filtry, odrazné vrstvy), ve strojírenství (tvrdé a otěruvzdorné povlaky nástrojů a strojních dílů, nesmáčivé povlaky lisovacích forem aj.), v medicíně (tvrdé a biokompatibilní povlaky implantátů) i ve spotřebním průmyslu (dekorativní povlaky).

Rychle expandující oblast aplikace PVD metod je povlakování tzv. dekorativními vrstvami, které buď velmi dokonale napodobují zlato či mosaz, nebo mají jinou atraktivní barvu. Dlouhodobě stálý vzhled těchto povlaků je zajištěn jejich vysokou tvrdostí zabráňující otěru a odolností proti korozi, uplatňující se například při výrobě koupelnových baterií, nábytkového kování, hodinek, bižuterie a jinde.

Při povlakování starší z uvedených metod – CVD – se povlakovaný předmět (substrát) ohřeje ve směsi vhodných plynů, které na jeho povrchu reagují, a tím vytvářejí pevnou vrstvu požadované látky (např. TiC, TiN). Základní nevýhodou je udržování substrátu na teplotě nutné pro rovnovážnou chemickou reakci dávající vzniknout vrstvě. Prakticky významná modifikace této metody je plazmová polymerace, umožňující z plynných uhlovodíků nanášet polymerní vrstvy velmi zajímavých vlastností (např. bariérové vrstvy odolné proti difúzi nebo tvrdé otěruvzdorné vrstvy označené i:CH).[3]

3. Nanotechnologie ve vytváření povlaků

Nanotechnologie se řadí k jednomu z nejčastěji diskutovaných technologií současnosti. Jako nanotechnologie se obecně označuje vědní obor výzkumu a vývoje, který se zabývá cíleným vytvářením a využíváním struktur materiálů v měřítku několika nanometrů alespoň v jednom rozměru (0,1-100 nm). Konstrukčními prvky nanotechnologie jsou molekuly a dokonce i samotné atomy. Nanotechnologie zahrnují oblasti vědy a technologie, jejichž cílem je přesné ovládnutí jednotlivých atomů a molekul tak, aby vznikl nějaký objekt (např.: čip, tisíckrát menší než struktury vyráběné doposud běžnou technologií) a nebo struktura s novými vlastnostmi (elektrickými, optickými, fyzikálními apod.), které lze pochopit a ovládnout.

Využití nanotechnologií a nanomateriálů je velmi rozsáhlé, již v současnosti nalézají uplatnění v mnoha oblastech běžného života jako je elektronika (paměťová média, spintronika, bioelektronika, kvantová elektronika), zdravotnictví (cílená doprava léčiv, umělé klouby, chlopně, náhrada tkání, desinfekční roztoky nové generace, analyzátory, ochranné roušky), strojírenství (supertvrdé povrchy s nízkým třením, samočisticí nepoškrabatelné laky, obráběcí nástroje), stavebnictví nové izolační materiály, samočisticí fasádní nátěry, antiadhezní obklady), chemický průmysl (nanotrubice, nanokompozity, selektivní katalýza, aerogely), textilní průmysl (nemačkávé, hydrofobní a nešpinící se tkaniny), elektrotechnický průmysl (vysokokapacitní záznamová média, fotomateriály, palivové články), optický průmysl (optické filtry, fotonické krystaly a fotonická vlákna, integrovaná optika), automobilový průmysl (nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel), kosmický průmysl (katalyzátory, odolné povrchy satelitů), vojenský průmysl (nanosenzory, konstrukční prvky raketoplánů), životní prostředí (odstraňování nečistot, biodegradace, značkování potravin)[3].

V posledních deseti letech je vyvíjeno úsilí v oblasti vytváření nanokompozitních povlaků a nátěrů, které by zvyšovaly produkci a také zlevnily výrobu. Zejména ve strojírenském a automobilovém průmyslu.

3.1. Nanokompozitní povlaky

Nanokompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více různých složek, z nichž alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky (tj. látky se zajímavými magnetickými, elektrickými a jinými vlastnostmi) rovnoměrně rozptýlené v inertní matici. Úlohou inertní matrice (např. SiO_2 , TiO_2 , organické polymery) je nést a pevně spojovat jednotlivé nanočástice a zároveň bránit jejich přímému kontaktu mezi sebou. Důvodem použití aktivní látky ve formě nanočástic jsou její kvalitativně odlišné fyzikální vlastnosti oproti "objemovému" materiálu. Toto je způsobeno například monodoménovou strukturou nanočástic, vysokým poměrem počtu "povrchových" / "vnitřních" atomů v nanočásticích, nemožností vzájemných interakcí částic a mnoha dalšími, doposud ne zcela prozkoumanými jevy. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí jednak od složení, ale zároveň od velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání. Kompozitní nanomateriály mají velmi široké použití. Například ukládání informací, magnetické chlazení, ferrofluidy, zobrazovací metody v medicíně, různé senzory, elektromechanické a magnetomechanické měniče, antiseptická vlákna, a mnohé další. Od roku 2003 se dostává do popředí využití tzv. metoda Nanokompozitních povlaků, jejichž odolnost dosahuje až 100% odolnosti klasických PVD povlaků.[3]

Povlakovací materiál složený s velmi odlišných druhů se komponenty (jako Ti, Cr, Al v první skupině, a Si v další) úplně nemísí, a vytváří se 2 fáze. Nanokrystalinová zrna TiAlN nebo AlCrN se uloží do amorfnní Si_3N_4 – matrice. Tuto metodu si můžeme vysvětlit na pískové analogii, viz. Obr 3.1.



Obr. 3.1. Stopa chodidel v suchém a mokrém písku [4].

Obvykle se chodidlo nohy vtlačí do suchého písku. V mokřém písku se chodidlo nevrtá nebo ne až tak moc, jako u suchého, protože prostor mezi zrnky písku je vyplněn vodou. Proto má povrch větší odolnost a tím je tvrdší. Dále co se týče větší tvrdosti, ukazují nanokompozitní povlaky jejich velkou výhodu, která spočívá v obrovském vylepšení odolnosti vůči teplu, kdy k ztrátě tvrdosti může dojít mnohem později než u ne-nanokompozitních povlaků (např. při teplotě asi 200-300°C později než u AlTiN-povlaku a při teplotě 100°C později než u AlCrN).

Je zaznamenáno, že ztráta tvrdosti při teplotě 1200°C je zapříčiněna kobaltovou difuzí karbidu a ne nanokompozitním povlakování. Díky vysoké tvrdosti, velké odolnosti vůči teplu a houževnatosti silikonového jádra mohou povlaky s nanokompozitní strukturou být odolnější než PVD povlaky a dokonce odolnější než silné CVD povlaky.

3.2. Povlaky na bázi nanočástic

Vývoj nanotechnologií vysvětlil člověku některé, pro něj do té doby, nepochopitelné jevy. Jedním z těchto jevů jsou i obdivuhodné vlastnosti povrchů některých rostlin a živočichů. Např. každá kapka vody, která dopadne na lotosový list, po něm steče, aniž by povrch namočila a navíc ho očistí. Teprve bližším zkoumáním přišel člověk na to, že tyto povrchy mají určitou strukturu, která nedovoluje vodě vniknout a navíc vodu využije k svému samočištění. Poznatky získané v laboratořích, se nyní začínají přenášet do každodenního života a jejich využití může být pro každého z nás mnohem širší a užitečnější, než jsme si kdy dovedli představit. [15].

Každý povrch má své vlastnosti. Prostřednictvím vrstev založených na chemické nanotechnologii je možné tyto vlastnosti modifikovat a upravovat tak, aby co nejlépe vyhovovali našim potřebám. "Obyčejné" povrchy se tak díky nanotechnologii mohou během několika okamžiků proměnit v povrchy, které oplývají těmito vlastnostmi: [15].

- **Jednoduchost čištění a samočisticí schopnost**

Povrch je nelepivý, odpuzivý vůči vodě, olejům, mastnotám i běžným nečistotám. Nečistoty nemají možnost se přichytit na povrch a případný déšť nebo oplach vytvoří tzv. samočisticí efekt - kdy nečistoty se nalepují na kapky vody a po materiálu stečou. Proto i větší znečištění lze lehce odstranit pouze vodou. Čistidla a agresivní saponáty už tedy se nemusí používat. Zkrátí se tak čas strávený úklidem i investované prostředky do různých čistících prostředků. A jelikož je voda ekologická, přispívá k ochraně našeho životního prostředí.

- **Odolnost proti oděru a poškrábání**

Plochy s těmito povlaky se stávají mechanicky i chemicky velmi odolnými. U plastů se velikost poškrábání a oděru snižuje na úroveň minerálního skla.

- **Odpudivost vody a olejů**

Snižuje se sací schopnost materiálu. Vlivem nanostruktury substrátu voda i oleje vytvářejí na povrchu kapky podobné kapkám rtuti a stékají, aniž by došlo k promočení. Tím pádem snižuje riziko zašpinění od znečištěným popř. obarvujících látek jako jsou například víno, káva, atd.

- **Ochrana proti korozi**

Materiály, které obvykle korodují, se snažíme chránit tak, že vytvoříme na materiálu ochranný povlak, který zabraňuje vzniku a šíření koroze. Podle získaných průzkumů je prokázáno, že ošetřené plochy nanopovlaky mají několikrát vyšší odolnost proti korozi než plochy neošetřené.

- **Odolnost proti plísním a bakteriím**

Tyto povrchy svou schopností také zamezují usazování plísní a bakterií, což nám způsobuje, že tyto předměty se stávají nejen čisté, ale i hygienické. Tento fakt, má hlavní uplatnění v potravinářském a lékařském průmyslu.

- **Ochrana proti stárnutí materiálu**

Nanopovlaky chrání materiály před agresivním prostředím, slunečnímu záření, chemickými a mechanickými vlivy a vodě, což jsou hlavní příčiny stárnutí materiálů.. Prodlužují životnost ošetřených substrátů a ploch.

Ze všech již zmíněných povlaků je tato oblast nejmladší a tedy i výzkum těchto povlaků je ve vývoji a studii. Cílem „nanonátěrů“ je oproti klasickým nátěrům snížit tloušťku vytvořeného filmu, zvětšit hustotu a tedy i zmenšit pórovitost a také zlepšit přilnavost k základnímu materiálu.

Běžný nátěr je složen z organických molekul s dlouhými uhlíkovými řetězci. Nanonátěr obsahuje anorganické křemíkové částice, vázané organickými polymery. Vzhledem k velikosti anorganických částic, mohou být hustě propojeny, což má za výsledek zvýšenou tvrdost a odolnost proti poškrábání.

Mimo nabízenou ochranu proti potenciálně ničivým mechanickým procesům, mohou křemíko-organické nanonátěry pomoci v boji s korozí. Mohou poskytnout bariéru, chránící proti vodní páře a chemikáliím. Tato bariéra může být navíc zkonstruována tak, aby vyhověla jakýmkoli potřebám. Nanonátěry mohou plnit i širokou paletu nových funkcí mimo obvyklou ochranu. Použití superhydrofilních (voda povrch smáčí) a superhydrofobních (voda se po povrchu kutálí) povrchů otevírá cestu k vytváření snadno čistitelných produktů. Změnou elektrického pole lze pak přeuspořádáním pigmentů v nanobarvách změnit i vlastní odstín nátěru.

4. Vliv technologie v tvorbě povlaků na jejich vlastnosti

Ochranné povlaky již dnes mají nenahraditelné místo v ochraně velmi široké škály konstrukčních materiálů. Vliv ochranných povlaků stále narůstá, protože se trvale rozšiřuje škála chráněných substrátů, jako např. ocel, zinek, slitiny hliníku, minerální materiály. Aby bylo možné aplikovat kvalitní povlaky, které splňují požadované vlastnosti na ně kladené, musí být splněny technologické požadavky na vytvoření povlaků:

- předběžné úpravy povrchu
- výběr vhodného povlaku za účelem dosažení požadavků na něj kladené
- omezení nepříznivých vlivů prostředí při vytváření povlaků (teplota, vlhkost, prašnost)
- volba vhodné metody nanášení povlaků

Všechny nepříznivé vlivy při vytváření povlaků se nepříznivě odrážejí i na vlastnostech těchto povlaků. Proto se v průběhu procesu výroby a nanášení snažíme je co nejméně eliminovat, či úplně odstranit.

Jak už bylo výše zmíněno, rozšiřující škála povlakovaných materiálů a zvyšující se nároky na povlaky se promítají do nově vytvářených nátěrových systémů a povlaků. Již dnes existuje ohromné množství druhů povlaků, které se liší jak složením (organické, anorganické) tak metodou vytváření (galvanickým procesem, ve vakuu, chemickými reakcemi, difúzí). Všechny tyto povlaky, ať už jsou vytvořené jakýmkoliv procesem, nebo mají různé složení, mají jedno společné, a to jsou základní požadavky na povlaky:

- přilnavost
- tvrdost
- tloušťka povlaku
- elasticita

Tvrdost, tloušťku povlaku a elasticitu ve větší míře ovlivňujeme složením aplikovaných nátěrů a procesem vytváření. Tvrdost povlaků ovlivňuje jejich složení stejně tak jako elasticitu. Tloušťka povlaků je dána nejen složením povlaků, ale také jakou metodou byl nanášen či vytvořen. Například u organických povlaků se tloušťky povlaků pohybují okolo 25 μm až 2 milimetrů. Zatímco u vakuového a galvanického povlakování se tloušťky pohybují od 800 nm až 500 μm . Mohlo by se zdát, že čím větší bude tloušťka povlaků, tím bude tvrdší povlak. Není tomu tak. Zatím co povlaky vytvořené ve vakuu mají tloušťku vrstev v mikronech, tak dosahují velmi vysoké tvrdosti oproti povlakům organickým, které mají tloušťku vrstev v milimetrech.

Všechny zmíněné požadavky na povlaky mají v podstatě chránit podkladový materiál proti jeho znehodnocení. Přílnavost má bránit odlupování povlaků a tedy zvyšování jeho životnosti. Tvrdost povlaků zamezuje vnikání cizích těles a brání tak, aby nedocházelo k opotřebení. Aby nedocházelo k popraskání povlaků, tak nám slouží požadavek na elasticitu povlaku, kdy nám praskliny způsobují dekorativní znehodnocení a také lepší podmínky pro šíření koroze povlakem až k podkladovému materiálu. Abychom dosáhli těchto vlastností u povlaků, je také třeba aby byl podkladový materiál vhodně upraven a to:

- mechanicky (tryskán, broušen, ...)
- chemicky (mořen, odmaštěn, ...)
- tepelně (kalen, žihán, ...)

Ačkoliv je sebe lépe zvolen povlak a metoda aplikace, nemusí to zaručovat, že povlak bude mít ty vlastnosti, které jsme požadovali. Právě nečistoty, ač už jsou druhu vlastního (okuje, rez) nebo cizího (mastnoty - oleje, vosky, nafta, aj.), nám znehodnocují základní požadavky kladené na povlaky. Právě nečistoty snižují nejzákladnější vlastnost povlaku a to přílnavost, také způsobují vady v povlaku, kterými se může šířit trhliny či rez. Proto je velký důraz kladen na dokonalé odstranění nečistot z povrchu materiálu za pomoci předběžných povrchových metod a vytvořit tak základ pro zhotovení kvalitního povlaku.

5. Předběžné povrchové úpravy

Při tvorbě nebo výběru druhu povlaků si dáváme za cíl, aby vybraný povlak měl požadované vlastnosti. Aby však vznikly takovéto povlaky, je třeba materiál, na který je povlak nanášen, vhodně zbavit nečistot či tepelně upravit. Všechny povlaky jsou velmi citlivé na čistotu podkladového materiálu a je tedy nutné věnovat čistotě materiálu pozornost. Právě čistota ovlivňuje nejvíce kvalitu vytvořeného povlaku. Metody povrchových úprav řadíme dvou základních skupin a to:

- Mechanické úpravy povrchu
- Chemické úpravy povrchu

5.1. Mechanické úpravy povrchu

Mechanickými úpravami docílujeme odstranění hrubých nečistot a zpevnění povrchu. Těmito úpravami také dochází k zdrsnění povrchu což vede k lepšímu ukotvení povlaku. Může však i nevhodně zvolenou metodou dojít ke zkrácení životnosti povlaků za důsledku prostupování vrcholků nerovností povlakem. Mezi metody mechanické úpravy povrchu řadíme:

- Otryskávání
- Kartáčování
- Omílání
- Broušení

5.1.1. Otryskávání

Metoda otryskávání je založena na principu, kdy tryskací materiál je vrhán pod určitým úhlem a velikou rychlostí na materiál otryskávaný. Vlivem částic dopadajících na povrch vysokou rychlostí a energií dochází, odtrhávání původního materiálu a nečistot. Čímž vzniká charakteristická morfologie povrchu. Mikrogeometrie vzniklého povrchu je dána druhem použitého tryskacího materiálu, jeho velikostí, zrnitostí, tvrdostí a hmotností.

Důležitou volbou je také zvolit správný druh tryskacího materiálu, který nám určuje mikrogeometrii a čistotu povrchu. Otryskávací materiál musí splňovat požadavky jako jsou, trvanlivost v provozu, malý vliv na opotřebení lopatek a dobrý čistící účinek. Mezi nejběžněji používaným materiálům patří:

- ocelová drť
- sekaný drát
- skleněné kuličky
- křemičitý písek



Obr. 5.1.1.1. Tryskací materiál, Ocelová drť a sekaný drát [5].



Obr. 5.1.1.2. Tryskací materiál, Skleněné kuličky a křemičitý písek [6] [7].

Při použití trykacích částic s ostrými hranami vznikají na povrchu záseky různě orientované a povrch není rovnoměrný, zatímco trykací částice kulovitěho tvaru způsobují rovnoměrný povrch s kulovitými vrcholky. U kulovitých částic je nevýhodou, že můžou nečistoty zatlačovat do povrchu součástí. Metodou otryskávání dochází také ke zpevnění povrchu materiálu, což má za následek lepší mechanické vlastnosti povrchu a větší odolnost proti korozi.

5.1.2. Kartáčování

Jedná se převážně o ruční metodu kdy za pomoci kartáče s ocelovými dráty jsou z povrchu materiálu odstraňovány hrubé nečistoty - staré nátěry, rez. Při kartáčování hraje i roli, jak velkou energii na něj působíme, což má za následek buď zjemnění povrchu nebo naopak zdrsnění. Jako čistící metoda, před nanesením povlaku, se kartáčování nedoporučuje, za účelem neúplného odstranění nečistot, což způsobuje malou životnost a znehodnocení povlaků.

5.1.3. Omílání

Je způsob mechanické úpravy povrchu malých předmětů, spočívající ve vzájemném odírání předmětů, omílajících těles, brusiva a kapaliny v otáčejícím se bubnu nebo zvonu [Mohyla]. Stejně jako u tryskání i zde dochází ke zpevňování povrchu a zlepšení povrchových vlastností. Vlivem strojní mechanizace odpadá namáhavá ruční práce, snižuje se zmetkovitost a zvyšuje produktivita. Nevýhodou je nerovnoměrný úběr povrchu, hlavně u součástí s ostrými hranami. Jako omílací tělesa se používají brusiva, brusné kameny, nosné kameny. Touto metodou lze dosáhnout drsnosti povrchu až 0,3 μm .

5.1.4. Broušení

Jedná se o třískové obrábění materiálu, kdy vlivem brusného média dochází k úběru materiálu. Broušením dosahujeme požadovanou drsnost povrchu. Ve většině případů se používá při broušení brusné kotouče, které za pomoci strojů zvyšují efektivnost a produktivitu broušení. Broušení můžeme rozdělit na hrubé broušení, kde se používá brusivo s velkou zrnitostí a jemné, kde se používá brusivo s jemnou zrnitostí. Broušením lze dosáhnout drsnosti povrchu od 0,4 do 0,2 Ra.

5.2. Chemické úpravy povrchu

Na povrchu materiálu ulpívá nejen hrubé nečistoty, ale i provozní mastnoty. Ty nelze odstranit mechanickými úpravami a je potřeba je upravovat chemickou cestou. Metody chemické úpravy jsou založené na principu chemické reakce činidel s nečistotami. Mezi základní a nejpoužívanější metody chemické úpravy povrchu patří:

- Odmašťování
- Moření

5.2.1. Odmašťování

Odmašťování, jako chemická úprava povrchu, slouží k odstranění hrubých i jemných nečistot představujících naftu, petrolej, mastné kyseliny, oleje, vosky a vazelíny. Ne všechny tyto mastnoty lze odstranit jedním prostředkem a proto se dále odmašťování rozděluje podle druhu použitého prostředku k odmaštění:

- alkalické roztoky
- organické roztoky
- elektrolytické odmaštění v lázních:
 - kyanidových
 - bezkyanidových
- neutrální roztoky
- opal

Úkolem chemické reakce rozpouštědel s mastnotami je neutralizovat mastnoty do rozpustného mýdla nebo rozpustit mastnotu na kapičky a zamezit k zpětnému přichycení na povrch. Po odmaštění zůstávají zbytky alkálií a je tedy potřeba aby po odmaštění se provedl oplach povrchu horkou vodou.

5.2.2. Moření

Moření je odstraňování oxydických nečistot (rez, okuje) z povrchu kovu chemickým způsobem. Působením kyselin nebo louhů se oxydy převedou na rozpustné soli, které se z povrchu pláchnou vodou [1]. Dále také kyseliny využívají pórů oxydické vrstvy, kterými pronikají až na rozhraní s kovem, kde vodík ve formě bublinek odtrhává oxydickou vrstvu. Vodík má i nepříznivé účinky, kdy může difundovat do povrchu materiálu a způsobit tak vznik vodíkové křehkosti. Moření se dále dělí podle použité kyseliny:

- moření v kyselině sírové
- moření v kyselině solné
- moření v kyselině fosforečné

Dále existují i zvláštní způsoby moření:

- moření v parách chlorovodíku
- moření v taveninách

Na konci procesu je nutné provést oplach teplou i studenou vodou. Pro snížení reaktivity povrchu s okolím se provádí pasivace.

6. Návrh metodiky experimentálního měření

Experimentální materiál

- substrát - ocel KOSMALT E 300T
- nátěrové hmoty
- 1. Akrylát (IC 390) + Amino-methyl-propanol water (AMP 90)
- 2. Akrylát (IC 390) + Amino-methyl-propanol water (AMP 90) + ZnO (nano)
- 3. Akrylát (IC 390) + Amino-methyl-propanol water (AMP 90) + ZnO (normal)
- 4. Alkyd (D 101) + Amino-methyl-propanol water (AMP 90) + ADDITOL VXW 4940
- 5. Alkyd (D 101) + Amino-methyl-propanol water (AMP 90) + ADDITOL VXW 4940 + ZnO (nano)
- 6. Alkyd (D 101) + Amino-methyl-propanol water (AMP 90) + ADDITOL VXW 4940 + ZnO (normal)
- aplikace nátěrů - štětcem

Hodnocení povrchu substrátu

- čistota povrchu dle ISO 8501 - vizuálně
- zaprášenost povrchu dle ISO 8502-3 - vizuálně
- drsnost povrchu dle ISO 8503 - MITUTOYO Surf test - SJ 301

Hodnocení nátěru

- stanovení tloušťky mokré vrstvy dle ČSN EN ISO 2808 - nátěrová měrka
- stanovení tloušťky suché vrstvy dle ČSN EN ISO 2808 - ELCOMETER 456
- mřížková metoda přilnavosti dle ČSN EN 2409 - sada (šablona, řezný nástroj a lepicí páska ELCOMETER ADHESIVE)
- korozní zkouška nátěrů dle ČSN ISO 9227:2006 - řezný nástroj, LIEBISCH S 400 M-TR - vizuálně dle ISO 4628

7. Experimentální měření

Pro experimentální měření byl použit jako základní materiál ocel KOSMALT E 300 T (chemické složení viz. tabulka č. 7.), který byl rozřezán na vzorky o rozměrech 100 x 100 x 3 mm. Ocel KOSMALT E 300T je používán pro stavbu konstrukcí, které mají odolávat atmosférickým vlivům. Pro všechny vzorky jsem stanovil čistotu a stupeň zaprášení, následně změřil jejich drsnost a odmastil. Nakonec na vzorky jsem nanesl za pomoci štětce cca 25 μm mokrého nátěru. Na vzorky jsem nanášel celkem 6 druhů nátěrů viz. tabulka č. 7.1. Jako pigment se do nátěrů vmíchal Oxid zinečnatý (ZnO), zvaný při výrobě barviv jako zinková běloba. Tyto částice ZnO (označené jako ZP 10) byly do dvou nátěrů vmíchány o rozměrech od 3 - 5 μm a do dalších dvou byly částice ZnO rozemlety na jemnější, v jednom rozměru dosahovaly 400 nm, ve zbylých cca 1,2 μm .

Tabulka 7. Chemické složení oceli KOSMALT E 300T

Prvek Obsah v hm. %	C	N	P	Ti	Si	Mn	Al
	0,05	0,003	0,08	0,086	0,01	0,2	0,054

Tabulka č. 7.1. Druhy zvolených nátěrů

Číslo nátěru	Pojivo	Obsah pojiva	Aditivo	Obsah Aditiva	Aditivo	Obsah Aditiva	Pigment	Obsah Pigmentů
1.	IC 390	99,78 %	AMP 90	0,217 %	-	-	-	-
2.	IC 390	97,28 %	AMP 90	0,217 %	-	-	Nano ZnO	2,5 %
3.	IC 390	97,28 %	AMP 90	0,217 %	-	-	ZnO	2,5 %
4.	D 101	99,68 %	AMP 90	0,217 %	ADDITOL VXW4940	0,1 %	-	-
5.	D 101	97,18 %	AMP 90	0,217 %	ADDITOL VXW4940	0,1 %	Nano ZnO	2,5 %
6.	D 101	97,18 %	AMP 90	0,217 %	ADDITOL VXW4940	0,1 %	ZnO	2,5 %

Materiálové listy přidaných složek ve vytvořených nátěrech viz. Příloha č. 2, 3, 4, 5.

7.1. Čistota povrchu dle ISO 8501 a zaprášení povrchu dle ISO 8502-3

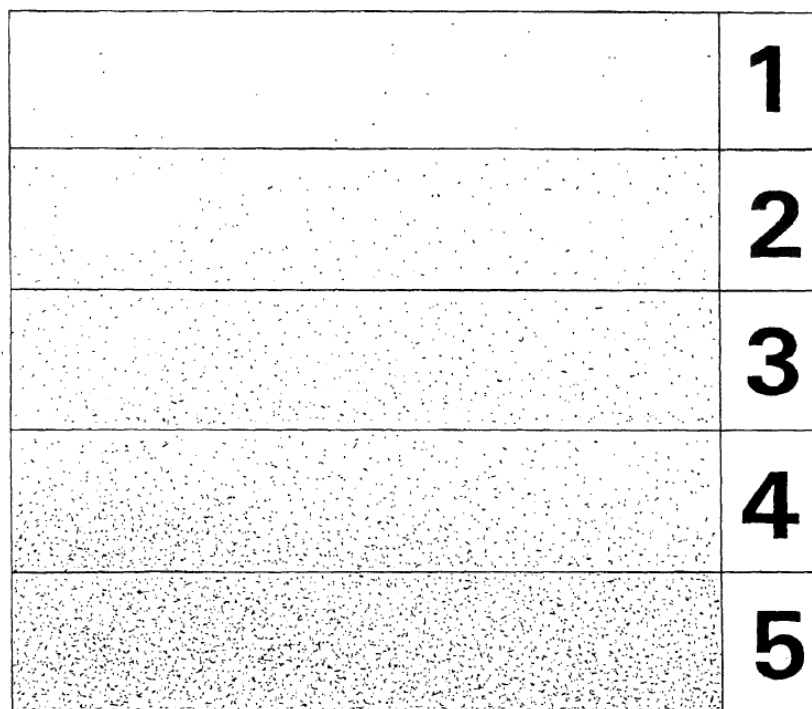
Čistota povrchu základního materiálu byla určena dle výše uvedené normy. Dle normy ČSN EN ISO 12944-4 (ISO 8501) viz. Příloha č.1., a na základě vizuální kontroly jsem stanovil stupeň čistoty povrchu Sa 2^{1/2}.



Obr. 7.1. Čistota povrchu vzorku, ocel KOSMALT E 300T

Velikost zaprášení povrchu základního materiálu jsem stanovil dle normy ISO 8502-3, kde byla použita samolepící průhledná páska o délce cca 300 mm. Ta byla nalepena na povrch materiálu, přitlačena a následně pod úhlem 180° sejmuta. Poté pro lepší identifikaci prachových částic byla nalepena na bílý podklad a za pomoci optické lupy byla provedena vizuální kontrola a vyhodnocení prašnosti.

Podle stupnice zaprášenosti dle normy ISO 8502-3, jsem stanovil stupeň zaprášenosti vzorků 5. Dále jsem, podle již zmíněné normy, přiřadil i třídu velikosti prachových částic na utkvělé pásce sejmuté z povrchu základního materiálu. Velikosti utkvělých částic odpovídaly třídě 2-3.



Obr. 7.1.1. Obrazová stupnice odpovídající množství prachu dle ISO 8502-3

Tabulka č. 7.1.2. Třídy velikosti povrchových částic dle ISO 8502-3

Třída	Popis prachových částic
0	Částice neviditelná při zvětšení 10x
1	Částice viditelná při zvětšení 10x, ale ne prostým okem (obvykle částice menší než 50 μm v průměru)
2	Částice již viditelná prostým okem (obvykle částice mezi 50 μm a 100 μm v průměru)
3	Částice jasně viditelná prostým okem (částice do 0,5 mm v průměru)
4	Částice mezi 0,5 mm a 2,5 mm v průměru
5	Částice větší než 2,5 mm v průměru

7.2. Měření drsnosti povrchu vzorků

Před nanesením povlaku, jsem na základním materiálu změřil drsnost povrchu. Měření bylo provedeno 5x na libovolných místech povrchu a to za pomoci přístroje Mitutoyo Surftest SJ – 301 (Obr.7.2.).

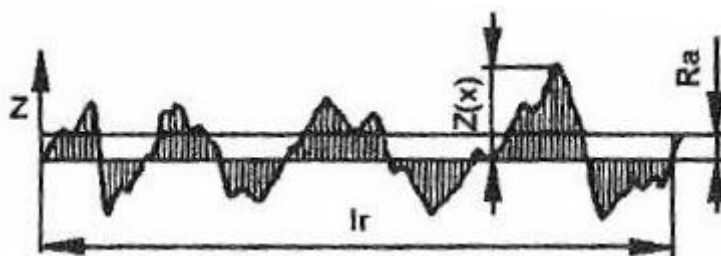


Obr. 7.2. Přístroj MITUTOYO Surftest SJ - 301 [8].

Před měřením se provedla kalibrace měřidla, filtr profilu – $\lambda_c = 2,5$ mm (určuje rozhraní mezi složkami drsnosti a vlnitosti.

Mezi základní veličiny hodnotící povrch řadíme drsnost. Drsnost je definována jako střední aritmetická odchylka od střední čáry profilu R_a .

$$\text{Vzorec: } R_a = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |Z(x)| dx$$

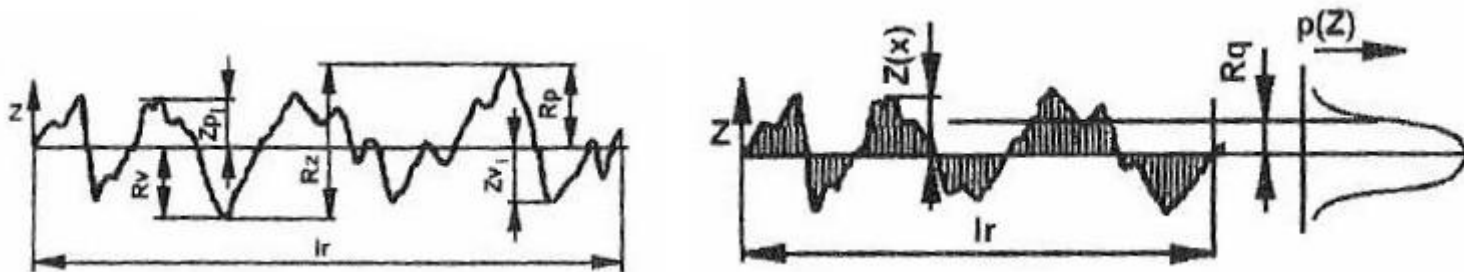


Obr. 7.2.1. Hodnocení drsnosti povrchu, R_a [2].

R_q - je průměrná kvadratická úchylka profilu a má význam při statistickém pozorování profilu povrchu.

Rz - je průměrná největší výška profilu, čili součet největšího výstupku a hloubky nejnižší prohlubně v rozsahu základní délky.

$$\text{Vzorec: } Rq = \sqrt{\frac{1}{lr} \int_0^{lr} Z^2 dx}$$

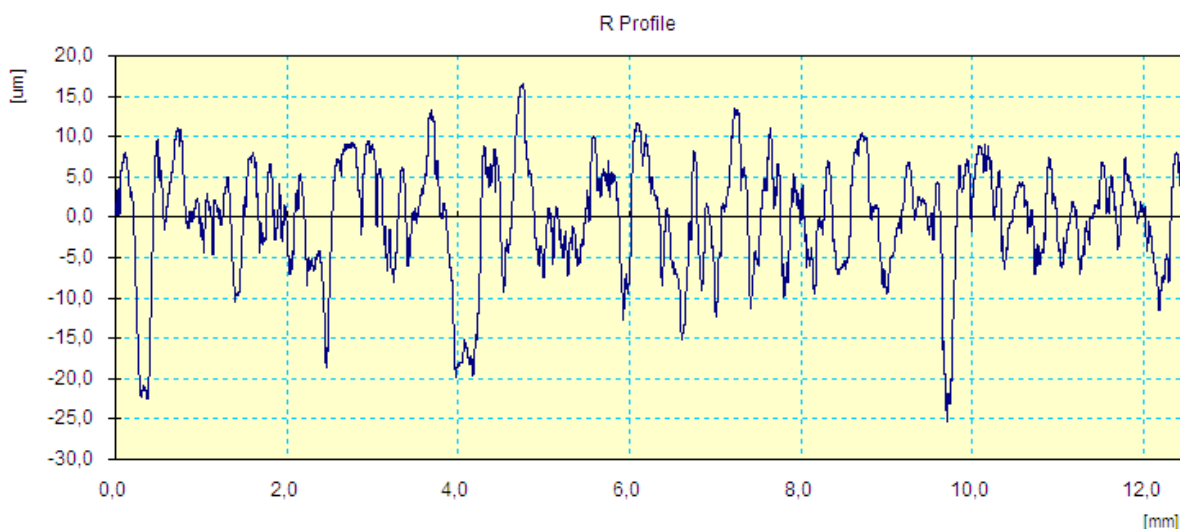


Obr. 7.2.2. Hodnocení drsnosti povrchu, Rz, Rq [2].

Na vzorku jsem provedl 5x měření drsnosti v různých místech, zaznamenal, vypočetl průměrnou hodnotu a vynesl do tabulky č. 7.2. Toto měření jsem udělal u všech vzorků.

Tabulka č. 7.2. Naměřená průměrná drsnost vzorků

Vzorky	Ra [μm]	Ry [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]	Rl [mm]
1	10,002	54,264	37,600	11,986	2,584
2	4,310	26,562	18,210	5,378	2,555
3	5,428	30,290	21,134	6,672	2,553
4	5,080	27,908	20,492	6,168	2,5608
5	5,326	30,878	21,960	6,652	2,5538
6	5,674	31,920	23,178	7,054	2,5518



Graf č. 7.2. Drsnost měřeného vzorku č. 3

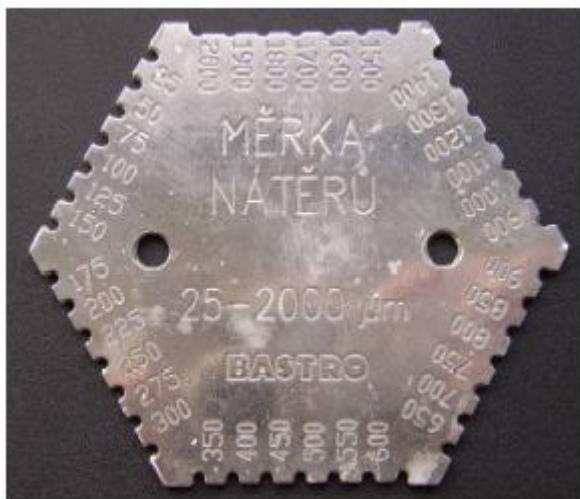
7.3. Odmašťování povrchu

Jelikož základní materiál, na který se měl nanášet zkoušený nátěr, byl silně zaprášen a znečištěn, zvolil jsem metodu chemické úpravy povrchu – odmaštění, pro zbavení se těchto nečistot. Pro odmaštění jsem použil odmašťovadlo SIMPLE GREEN, které bylo namícháno 1:10. Odmašťovací lázeň měla pH 9,13 a teplotu 21,7°C. Oplachová lázeň měla pH 8,38 a teplotu 19,6°C.

Do připravené odmašťovací lázně jsem vložil postupně všechny vzorky, které jsem neustále, po dobu 5 min, smáčel. Po uplynutí stanovené doby, jsem vzorky vyjmul a vložil do kádinky oplachu, kde byly smáčeny po dobu 2 min. Následně po oplachu jsem vložil vzorky do pece na usušení a po době cca 30min jej z pece vyjmul a dal na vzduch vychladnout.

7.4. Aplikace nátěrů

Po odmaštění a zbavení vzorků všech nečistot a prachu jsem nanesl příslušné nátěry (viz. tabulka č. 7.1., kapitola 7.). Tyto nátěry byly namíchány ve firmě DENAS COLORS a.s. Na vzorky jsem nanášel štětcem nátěry s požadovanou tloušťku mokré vrstvy, která se pohybovala okolo 25 μm . Aby byla tloušťka vrstvy dodržena, kontroloval jsem ji nátěrovou měrkou dle ČSN EN ISO 2808.



Obr. 7.4. Měrka nátěrů [10].

7.5. Vytvrzování nátěrů

Vytvrzování je chemická reakce, která je funkcí exponenciální. Nátěr by měl vytvrzovat správně 30 dní na vzduchu, ale pro časovou tíseň se provedlo urychlení vytvrzování sušením. Lze vypočítat potřebný počet dní v sušičce, když se teplota z 20°C zvýší na 60°C. Teplota se zvýšila trojnásobně a tedy:

$$e^3 = 2,72^3 = 20,09$$

$$Dp = \frac{Dz}{e^3} = \frac{29}{20,09} = 1,45$$

Dp - počet dní v peci

Dz - počet zbývajících dní

Potřebný počet dní v peci jsem vypočetl na jeden a půl dne. Vzorky s již naneseným nátěrem se ponechaly v laboratoři a nechaly se po jeden den vytvrzovat na vzduchu při teplotě 21°C a vlhkosti 56%. Poté se přenesly do sušičky PREMED KBC C-100/250 a nechaly po dobu dvou dnů při teplotě 60°C vysušit. Po uplynutí dvou dnů, jsem vzorky ze sušičky výjmul a ponechal den na vzduchu vychladnout.

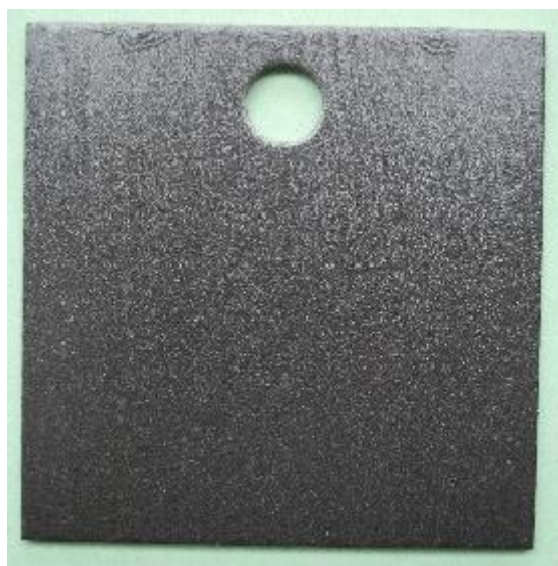
Kontrolu vytvrzené vrstvy nátěru jsem měřil přístrojem ELCOMETER 456 (viz. Obr. 7.5.), který pracuje na principu elektromagnetické indukce. Kontrolu vytvrzené vrstvy jsem prováděl u všech vzorků, kdy jsem pro každý vzorek zvolil 5 libovolných měřících míst, změřil přístrojem, zaznamenal, hodnoty způměroval a zanesl do tabulky, viz. tabulka č. 7.5.



Obr. 7.5. Přístroj ELCOMETER 456 [9].

Tabulka č. 7.5. Průměrná tloušťka mokré a vytvrzené vrstvy

Nátěr (Vzorek)	Průměrná tloušťka mokré vrstvy [μm]	Průměrná tloušťka suché vrstvy před pecí [μm]	Průměrná tloušťka vytvrzené vrstvy po peci [μm]
1	25 - 50	25,46	19,62
2	25 - 50	16,67	15,32
3	25 - 50	20,44	16,71
4	25 - 50	14,41	12,43
5	25 - 50	14,86	14,30
6	25 - 50	14,15	11,29



Obr. 7.5.1. Fotografické snímky nátěrů č. 1. a 4.



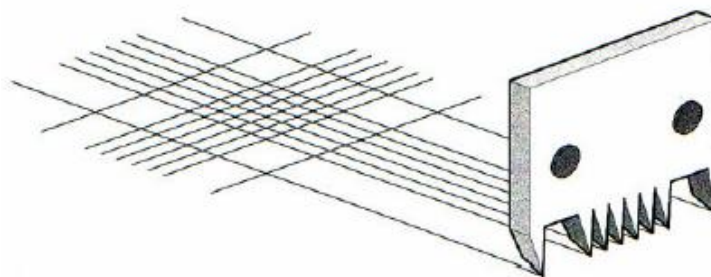
Obr. 7.5.2. Fotografické snímky nátěrů č. 2. a 5.



Obr. 7.5.3. Fotografické snímky nátěrů č. 3. a 6.

7.6. Měření přilnavosti nátěrů

Pro zjištění přilnavosti nanesených a již vytvrzených nátěrů jsem zvolil mřížkovou metodu dle ČSN EN 2409. Do všech nátěrů jsem za pomoci šablony a řezného nástroje zhotovil příslušný počet řezů až na základní materiál a poté šablonou o 90° otočil a provedl opět stejný počet řezů. Na vzniklé řezy jsem přiložil průhlednou lepicí pásku ELCOMETER ADHESIVE TAPA PART, kterou jsem pečlivě uhladil a pod úhlem 60° sejmul. Poté jsem vizuálně a za pomoci mikroskopického přístroje NEOPHOT 2 vyhodnotil, dle utkvělé barvy na vzorku a na odtržené pásce. Příslušné stupně poškození vzorků jsem zanesl do tabulky č. 7.6.1.



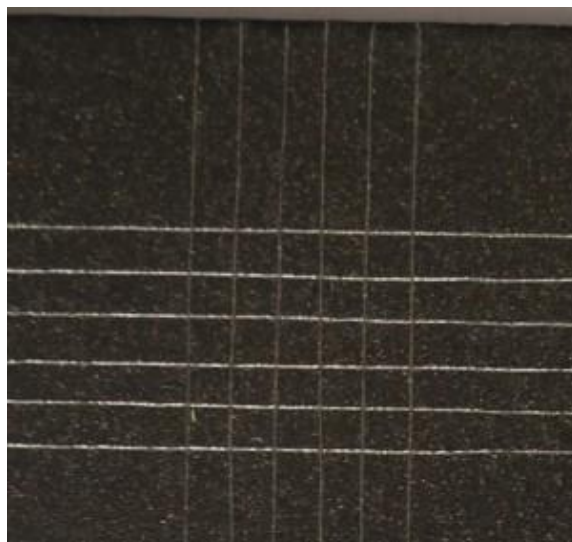
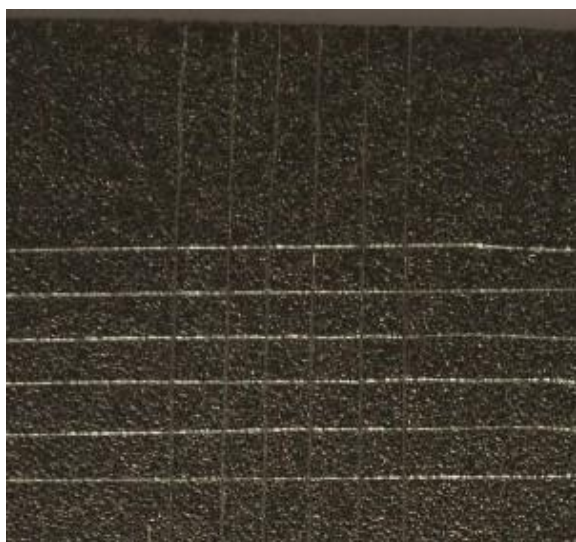
Obr. 7.6. Schéma mřížkové metody [11].

Tabulka č. 7.6. Hodnocení výsledku mřížkové metody

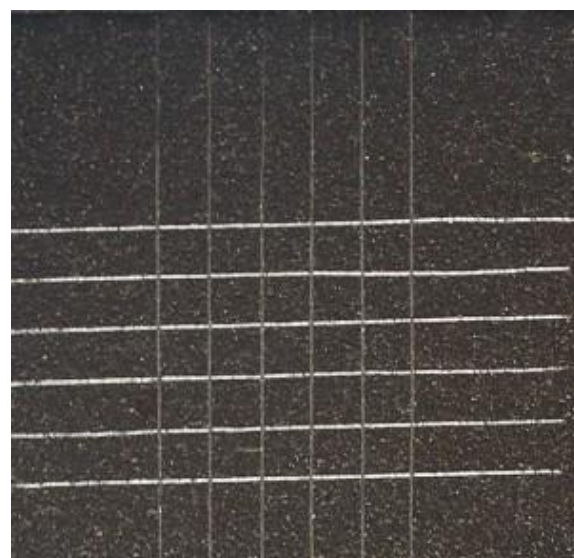
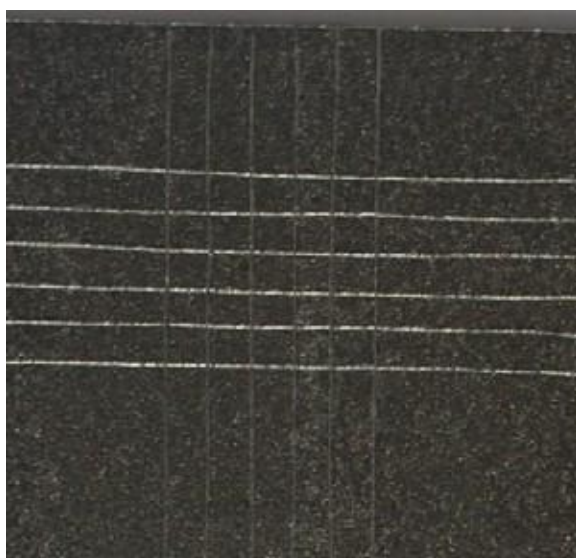
Stupeň	Poškození plochy	Výsledek zkoušky
0	0 %	Čtverečky pevně lpí na podkladu, okraje řezů jsou ostré
1	do 5 %	Čtverečky pevně lpí na podkladu, okraje řezů jsou roztřepené
2	do 15 %	Polovina čtverečků se odlupuje od podkladu, v čarách řezu mimo mřížku lpí pevně
3	do 35 %	Čtverečky mřížky se ojediněle odlupují od podkladu
4	do 65 %	Většina čtverečků se odlupuje, nátěr se zvedá již při prvním rovnoběžném řezu.

Tabulka č. 7.6.1. Vyhodnocení poškození nátěrů

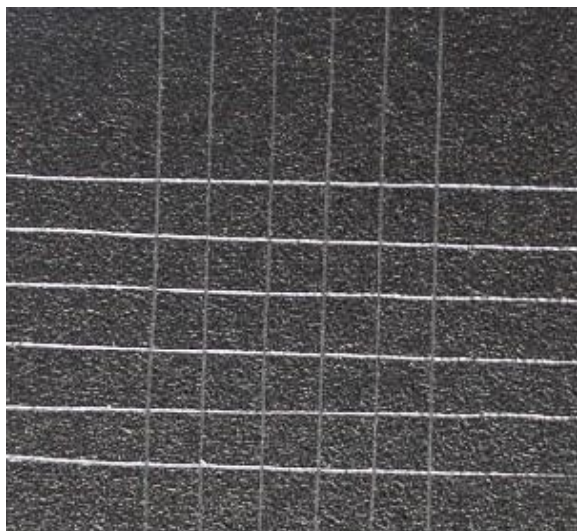
Nátěr (Vzorek)	Tloušťka vytvrzené vrstvy [μm]	Stupeň poškození nátěru
1	19,62	0
2	15,32	0
3	16,71	0
4	12,43	0
5	14,30	0
6	11,29	0



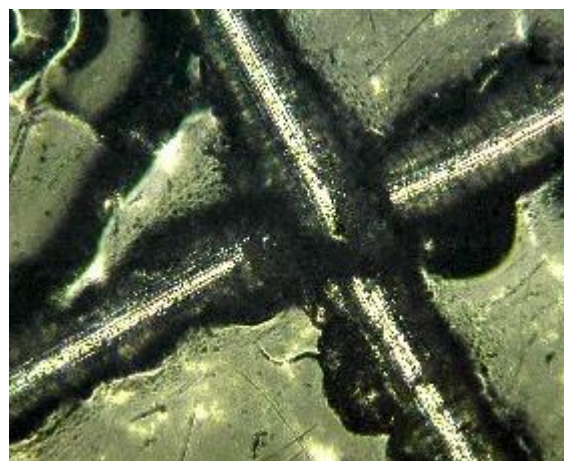
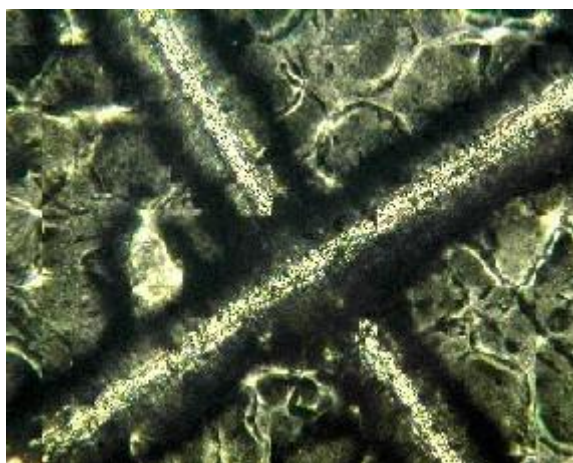
Obr. 7.6.1. Přílnavost nátěrů č. 1. a 4.



Obr. 7.6.2. Přílnavost nátěrů č. 2. a 5.



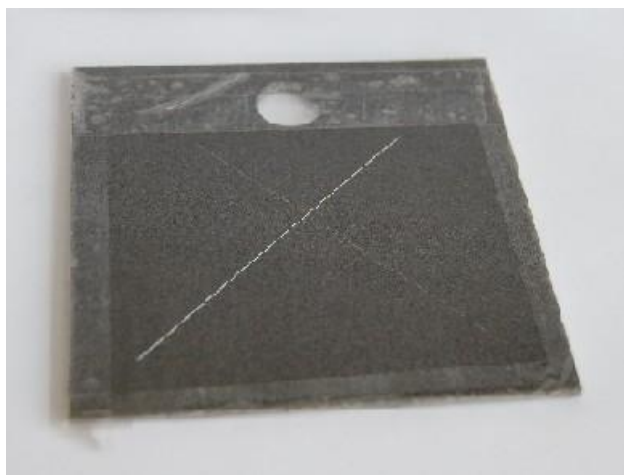
Obr. 7.6.3. Přilnavost nátěrů č. 3. a 6.



Obr. 7.6.4. Řez nátěry č.2 a č.5, zvětšení 100x

7.7. Korozní zkouška nátěrů dle ČSN ISO 9227:2006

Příslušné nátěry jsem dále podrobil korozní zkoušce dle ČSN ISO 9227:2006. Před vložením vzorků do solné komory LIEBISCH S 400 M-TR, jsem na každém vzorku, pomocí průhledné lepicí pásky, zalepil okraje a otvor, protože koroze má tendenci vznikat prvně na těchto místech. Na olepené vzorky jsem pak řezným nástrojem vryl, až na podklad substrátu, rýhy ve tvaru „X“, viz. Obr. 7.7. Takto upravené vzorky jsem následně vložil do korozní komory, kde teplota neutrální solné mlhy byla 35°C a vlhkost 100 %. Solná mlha obsahovala 5 % NaCl. Vzorky v solné komoře jsem sledoval po dobu 30 min, 60 min, 90 min a po 12h jsem je vyjmul a vyhodnotil. Vyhodnocené vzorky jsem zaznamenával fotograficky viz. Příloha č.6.



Obr. 7.7. Snímek vzorku č.5



Obr. 7.7.1. Snímky vzorků po 12h v solné komoře, č.1(vlevo) a č.4(vpravo), bez ZnO.



Obr. 7.7.2. Snímky vzorků po 12h v solné komoře, č.2(vlevo) a č.5(vpravo), s nano ZnO.



Obr. 7.7.3. Snímky vzorků po 12h v solné komoře, č.3(vlevo) a č.6(vpravo), normal ZnO.

Tabulka č. 7.7. Hodnocení nátěrů po zkoušce koroze v solné komoře

Nátěr	Vzhledové vyhodnocení po 30min	Vzhledové vyhodnocení po 60min	Vzhledové vyhodnocení po 90min	Vzhledové vyhodnocení po 12h
1	Ri1, 2(S2), stupeň 1	Ri3, 3(S3), stupeň 3	Ri3, 4(S5), stupeň 4	Ri4, 5(S2), stupeň 5
2	Ri1, 3(S3), stupeň 2	Ri3, 4(S4), stupeň 3	Ri3, 4(S4), stupeň 4	Ri5, 5(S2), stupeň 5
3	Ri1, 3(S3), stupeň 1	Ri3, 4(S3), stupeň 4	Ri3, 4(S4), stupeň 5	Ri5, 5(S2), stupeň 5
4	Ri0	Ri1, 2(S2), stupeň 1	Ri1, 3(S2), stupeň 1	Ri4, 3(S2), stupeň 4
5	Ri0	Ri1, 2(S2), stupeň 1	Ri1, 3(S2), stupeň 1	Ri3, 3(S2), stupeň 2
6	Ri0	Ri1, 2(S2), stupeň 1	Ri1, 3(S2), stupeň 1	Ri2, 3(S2), stupeň 2

Legenda:

2(S2), 3(S3), 3(S2), 4(S4), 4(S5), 5(S2) - množství (hustota) a velikost puchýřků dle ISO 4628-2

Ri0, Ri1, Ri2, Ri3, Ri4, Ri5 - stupně prerezavnění dle ISO 4628-3

Stupně 1, 2, 3, 4, 5 - stupně delaminace a koroze podél řezu dle ISO 4628-8

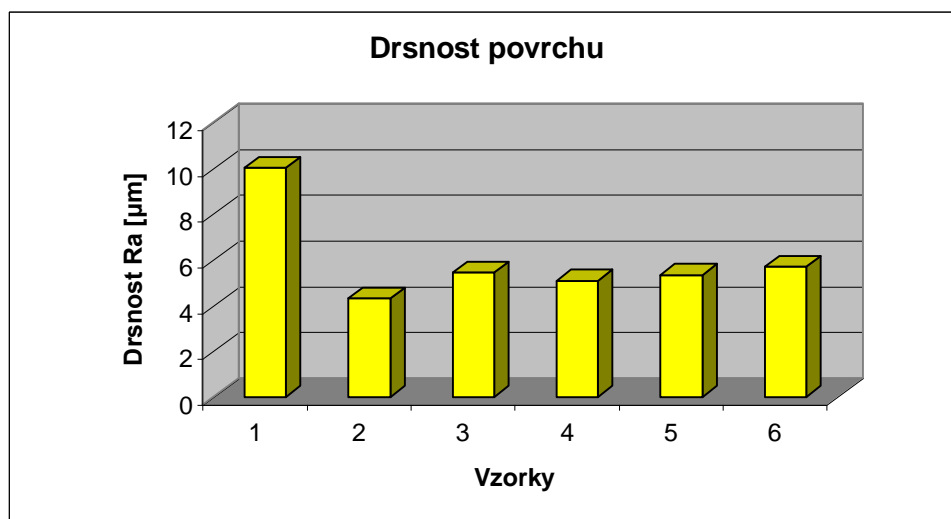
8. Vyhodnocení experimentálního měření

Základní materiál i nové namíchané nátěry byly podrobeny zkouškám dle navržené experimentální metodiky. Výsledky zkoušek jsem zaznamenal do tabulek i fotografickými snímky a zde v této části jej vyhodnotil.

8.1. Hodnocení povrchu základního materiálu

Jak už bylo zmíněno, základní materiál, jako podklad, byl zvolen KOSMALT E 300T. Šest vzorků z této oceli bylo podrobena zvoleným zkouškám dle norem ISO. Z provedených zkoušek vyplývá, že stupeň přípravy pro všechny vzorky byl stanoven na Sa 2^{1/2}. Také pro všechny vzorky jsem stanovil, podle stupnice čistoty, že zaprášenost je stupeň 5. Třída velikosti prachových částic u vzorků byla 2-3, což odpovídá velikosti částic od 50 µm do 0,5 mm.

Na povrchu vzorků jsem změřil drsnost, kdy největší drsnost Ra vykazoval vzorek č.1, viz. graf č. 8.1.

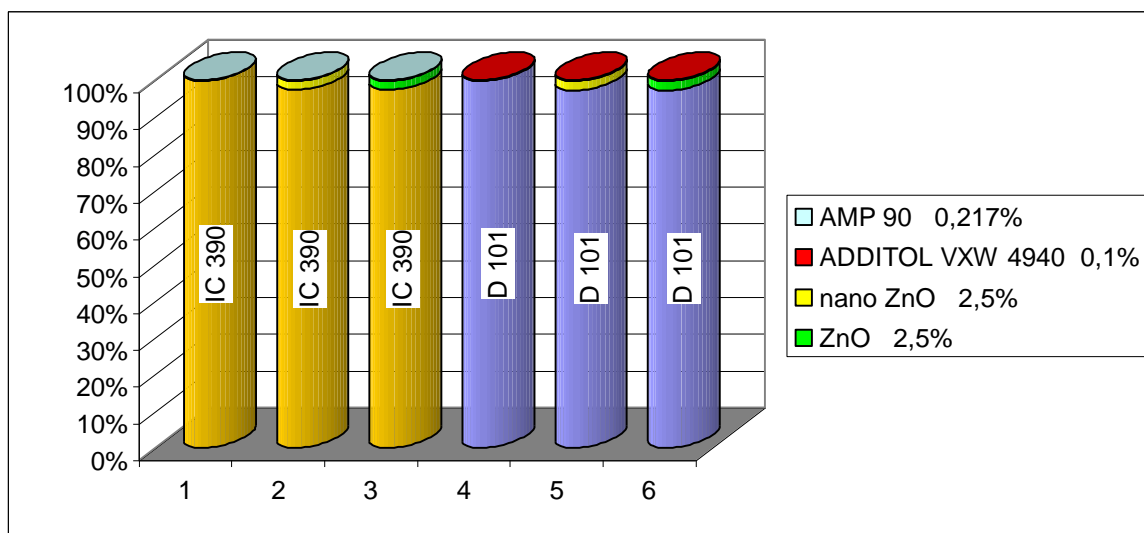


Graf č.8.1. Naměřené drsnosti substrátu

Velikost drsnosti povrchu nám ovlivňuje množství nanášené vrstvy nátěru, což má za následek větší spotřebu a tedy prodražení. Proto je vhodné aby byl mrtvý profil co nejmenší a tedy se spotřeba nátěru zmenšila. Jak můžeme vidět z grafu, kromě vzorku č.1 se velikosti drsnosti podobají. Avšak právě vzorek č.1 vykazuje největší mrtvý profil, což může způsobit zmíněné zvýšení spotřeby nátěru.

8.2. Hodnocení nátěrů

Nátěry, které se nanášely na očištěné vzorky, byly namíchány ve firmě DENAS COLORS a.s. Jak můžeme vidět v grafu. č. 8.2. víc než 95 % nátěru tvoří pojivo a to buď akrylátové IC 390 nebo alkydyové D 101. Obě pojiva mají obsah sušiny od 42-46 %. Všechny nátěry obsahují aditivo AMP 90, které je náhradou čpavku, napomáhá k dispergaci a také zabraňuje k tvorbě pěny. Nátěry s označením č. 4, 5, 6 obsahují také ještě jedno aditivo a to ADDITOL VXW 4940. Do nátěrů se vmíchal pigment, který představoval oxid zinečnatý (ZnO), kdy byl ve dvou případech (nátěr č.2 a č.5) přidán jako jemně rozemleté pigmenty (částice v jednom průměru dosahovaly velikosti 400 nm) a v dalších dvou případech (nátěr č.3 a č.6) byly pigmenty ZnO o velikosti 3-5 μm .

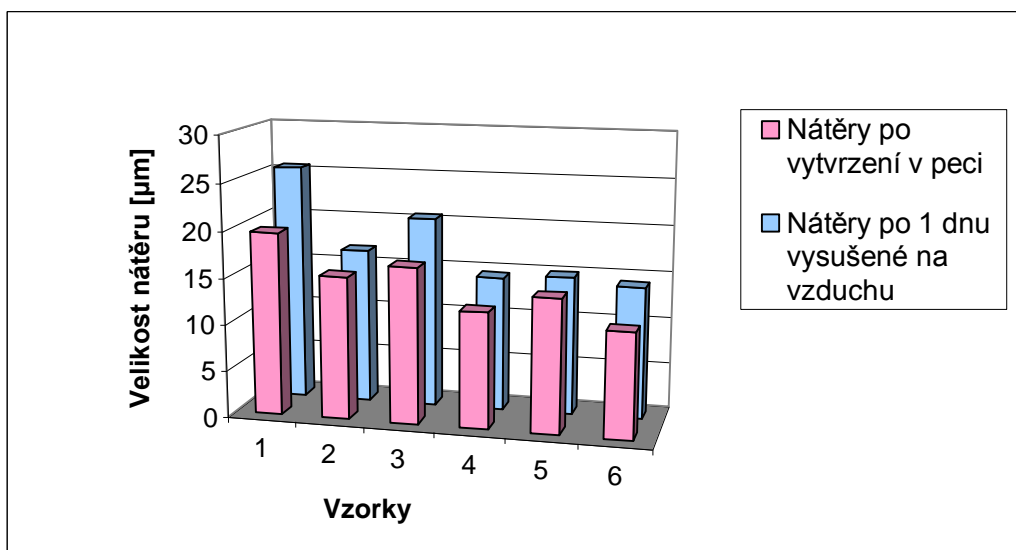


Graf. č. 8.2. Zkoušené nátěrové hmoty

Po nanesení nátěru stětcem a vytvrzení v peci jsem pomocí měřicího přístroje ELCOMETER 456 změřil velokost vytvrzené vrstvy, viz graf. č. 8.2.1. Z grafu je vidět, že tloušťky nátěrů se po vysušení v peci ještě zmenšily. V tabulce č. 8.2. můžeme vidět o kolik procent.

Tabulka č. 8.2. Procentuální zmenšení tloušťek nátěrů

Nátěr (vzorek)	Zmenšení tloušťky
1	22,9 %
2	8,1 %
3	18,3 %
4	13,7 %
5	3,8 %
6	20,2 %



Graf č. 8.2.1. Srovnání tloušťek nátěrů před a po vytvrzení v peci

Tloušťky vytvrzených nátěrů se pohybují cca od 11 do 19 μm . Jak můžeme vidět z tabulky č. 7.5., tloušťky nátěrů s pojivem D 101 jsou oproti tloušťkám s pojivem IC 390 menší. Také si můžeme povšimnout, že procentuální smrštění před a po peci mají nejmenší právě tloušťky nátěrů s obsahem nano ZnO. Mohly však vzniknout odchylky, které způsobil způsob nanášení nátěru, kdy štětec zanechal menší vlnky, které se nerozlily a nevytvořily rovnoměrný film.

U mřížkové metody jsem zjistil, že nátěry mají přilnavost velmi dobrou, kdy stupeň poškození u všech vzorků byl 0. Proto usuzuji, že množství použitého pigmentu neměl zásadní vliv na přilnavost nátěrů a měly stejné vlastnosti jako nátěry, které neobsahovaly pigmenty ZnO. Jelikož je výroba pigmentů s částicemi o nanovelikosti velmi náročná, bylo možné pro mou experimentální práci použít jen omezené množství a to 2,5% nano ZnO v objemovém nátěru.

Jak můžeme vidět ze snímků viz. Příloha č.6, po korozní zkoušce v neutrální solné mzle, nejvíce napadané vzorky koroze, po 12hod., byly s akrylátovým pojivem IC 390, méně pak s alkydyovým pojivem D 101. Dále na vzorcích si povšimneme, že u vzorků s pojivem IC 390, kde není obsažen ZnO, vznikají puchýřky koroze které se pak rozrůstají. U vzorků s pojivem IC 390 a obsahem nano a normal ZnO vzniká koroze po celé ploše. Vzorky s pojivem D 101 velmi málo korodují i po 12h, kdy se koroze vyskytuje v místě řezu „X“ odkud se dále pomalu rozrůstá. Zřídka se objevuje bodová koroze mimo tento řez. Největší napadení koroze ze vzorků s pojivem D 101 má vzorek č.4, který obsahuje jen aditiva AMP 90 a ADDITOL VXX 4940. V výsledků korozní zkoušky tedy vyplývá, že největší vliv na korozi u zkoušených vzorků má pojivo, které má největší procento v objemu nátěrů.

9. Závěr

Ve své diplomové práci se zabývám studiem ochranných povlaků na bázi nanočástic. Nanotechnologie ve světě se stává už běžným pojmem, kdy se dostává do všech možných odvětví a průmyslu. Tato technologie se zabývá stavbou a vývojem látek obsahující částice o velikostech nanometrů. Jak mohl člověk zjistit, materiály obsahující jemné částice mívají mnohem lepší vlastnosti. Jako první nanotechnologie pronikla do elektronického průmyslu, kde se nanočástice staly základním stavebním kamenem. Ale nejen v elektronice se nanotechnologie uplatnila, ulpatnění našla také ve strojírenském průmyslu, kde povlakované nástroje s nanopovlaky dosahují až 10x větší životnost než nástroje nepovlakované s těmito částicemi, což přináší podnikům nemalé úspory. V lékařství a potravinářském průmyslu nanopovlaky zabraňují zachytávání plísní a bakterií, což má za následek větší hygienu. Dnes se čím dál víc začíná také prosazovat do automobilového průmyslu, který je pro celosvětovou ekonomiku velmi důležitý. Proto se i prostředky do studie a vývoje nanotechnologie v automobilovém průmyslu počítají v milionech dolarů a očekávají se výsledky. Dnešní auto už má například samočistící ráfky, antireflexní sklo na palubové desce, kdy právě za těmito účinky stojí nanopovlaky. Vývoje nezůstávají jen u těchto věcí a do budoucna se plánuje, že nanopovlaky na karoseriích automobilů budou mít schopnost vlivem elektrické energie měnit barvu. A nejen barvu, vývoje studují kdy by měly nanopovlaky schopnost využití solárních článků zásobovat automobil sluneční energií, která by poháněla ventilátory a udržovala stálou teplotu v automobilu na slunci i kdyby byl motor vypnutý. Jsou to smělé plány, ale i nanopovlaky se potýkají s řadou problémů, kdy v jedné řadě je složité najít vhodnou technologii k vytvoření nanopovlaků, ale také jak vyřešit problém se shlukováním těchto malých částic. Právě shlukování vlivem velkých přitažlivých sil částic způsobují nestálost nátěrů pokud není delší dobu v nevytvrzeném stavu (mokrý, suchý) používán a také velmi složité rovnoměrné rozmíchání nanopigmentů do složek povlaků.

Ve svých experimentálních pracech se zabývám studiem organických povlaků a jejich vlastností po vmíchání pigmentů o velikosti částic 3-5 μm a pigmentů o velikosti částic v 1D rozměru 400 nm. Celkem bylo vytvořeno 6 odlišných nátěrů, které byly aplikované štětcem a mokré vrstvy dosahovaly velikosti tloušťek cca 25 μm . Nátěry se ponechaly vysušit jeden den na vzduchu v laboratoři a poté vytvrdit v sušičce, kdy pro časovou tíseň byla teplota sušení zvýšena na 60°C a doba sušení trvala 2 dny, což odpovídalo 30 dnům sušení nátěrů při 20°C na vzduchu doporučené výrobcem. Následně byly nátěry podrobené zkoušce přilnavosti mřížkovou metodou. Ta ukázala, že stupně poškození na všech nátěrech jsou 0. V přilnavosti se tedy nátěry nelišily od nátěrů kde byl vmíchán ZnO, nano ZnO a kde nebyl pigment přidán vůbec. Rozdílné poznatky vykazovaly nátěry, kdy jsem srovnal tloušťky vrstev vytvrzeného nátěru před vytvrzením v sušičce a po ní. Nejmenší smrštění měly nátěry s obsahem pigmentů nano ZnO, které se pohybovalo od 4 - 8 %. U zbylých nátěrů, jak u nátěru bez pigmentu tak

pigmentem ZnO, se smrštění pohybovalo od 14 - 23 %. Další a největší rozdíly vykazovaly nátěry po korozní zkoušce, kdy po celkových 15h v solné komoře vzorky nátěrů korodovaly hlavně s pojivem IC 390. U vzorků s pojivem D 101 korodoval nejvíce vzorek č.4, který neobsahoval částice ZnO. Z výsledných zkoušek vyplývá, že největší vliv na vlastnosti nátěrů má pojivo, které zaujímá největší objem v nátěrech. Jelikož výroba částic pigmentů o velikosti nano je velmi náročná, bylo k dispozici jen omezené množství na tyto experimentální nátěry. To zapříčinilo, že vlastnosti zkoušených nátěrů se moc nelišily a bylo by vhodné pro další studie zvyšovat obsah těchto nanočástic pro zřetelnější vlivy na vlastnosti nátěrů.

10. Použitá literatura

- [1] MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. Učební texty VŠB - TU Ostrava, 2006, 3. vyd. 156 s. ISBN 80-248-1217-7.
- [2] TICHÁ, Šárka. *Strojírenská metrologie, část I*. Učební texty VŠB-TU Ostrava, 2008, 1.vyd. 112 s. ISBN 978-80-248-0671-6.
- [3] CHALUPA, Ondřej. *Vliv PVD povlaků na životnost činných částí lisovacích nástrojů*. Ostrava: 2007, 44 s. Bakalářská práce na VŠB-TU Ostrava, na katedře mechanické technologie, vedoucí bakalářské práce Podjuklová J.
- [4] MASNER, Aleš. PERTLIKOVÁ, Jana. *FotoBanka* [online]. 11.08.2008, [cit. 2009-05-14].
http://gallery.fotobanka.cz/main.php?author_id=74b7b440682f4c45acbed2349feb1064&cat_id=15512&ca=expand.
- [5] *Idda* [online]. poslední revize 25.03.2008 [cit. 2009-04-25]. <
<http://www.idda.cz/oceloved.htm>>, <http://www.idda.cz/drat.htm>.
- [6] *GLASS SPHERE* [online]. c2008, [cit. 2009-04-27]. <http://www.glass-sphere.com/eshop/kulicky-na-cistení-nadob.html>.
- [7] *SAND SYSTEM* [online]. c2008, [cit. 2009-04-27].
<http://www.sandsystem.cz/index.php/clanek/8-prirodni-kremicite-pisky/>.
- [8] *MITUTOYO* [online]. c2008, [cit. 2009-05-5]. http://www.merici-pristroje.cz/userfiles/18.03.2008_15-13-08/Jarn%C3%AD%20akce%20MITUTOYO.pdf.
- [9] *GAMIN* [online]. c2007, [cit. 2009-05-08].
<http://www.gamin.cz/katalog/merici-a-laboratorni-pristroje/tloustka-suche-vrstvy-tloustkomer-tloustkomery/elcometer-456-digitalni-tloustkomer/foto615>.
- [10] HALTMAR, Petr. *Studium úpravy povrchu před aplikací nátěrového systému*. Ostrava: 2007, 18 s. Soutěžní práce na VŠB-TU Ostrava na katedře mechanické technologie. [cit. 2009-04-19].
<http://www.fs.vsb.cz/akce/2007/STOC2007/soutezni-prace/haltmar.pdf>.
- [11] BLÁHOVÁ, *Kontrola jakosti povlakových systémů*. [online]. c2006, [cit. 2009-04-26].
http://www.kmm.zcu.cz/Blahova/CDPOU/content/data/cviceni_5.pdf.
- [12] ČSN EN ISO 4287. *Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda. Termíny, definice a parametry struktury povrchu*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [13] ČSN EN ISO 2808. *Nátěrové hmoty - Stanovení tloušťky nátěru*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [14] ČSN EN ISO 2409. *Nátěrové hmoty - Mřížková zkouška*. Praha: Úřad pro

normalizaci a měření, 1992.

- [15] *OREN*. [online]. c2007, [cit. 2009-02-16].
http://www.nanoren.cz/index.php?page=i_vyuziti.
- [16] ČSN EN ISO 9227:2006. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Úřad pro normalizaci a měření, březen 2007.
- [17] ČSN EN ISO 4628. *Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů*. Praha: Úřad pro normalizaci a měření, březen 2007.

11. Seznam příloh

Příloha č.1	Stupně přípravy pro celkovou přípravu povrchu dle ISO 8501
Příloha č.2	Technické data pojiva CHS-HYDROSPOL D101
Příloha č.3	Technické data pojiva IC 390
Příloha č.4	Technické data aditiva ADDITOL VXW 4940
Příloha č.5	Technické data aditiva AMP 90
Příloha č.6	Snímky nátěrů po korozní zkoušce